

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/009235 A1(51) 国際特許分類⁷: B01J 35/02, D06M 11/44, 11/46, 15/17

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009061

(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 17 日 (17.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-211065 2002 年 7 月 19 日 (19.07.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 伏見株式会社 (FUSHIMI COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒669-1344 兵庫県 三田市 溝口 3 6 2 番地 Hyogo (JP).
株式会社シグナスエンタープライズ (CYGNUS ENTERPRISE, INC.) [JP/JP]; 〒541-0048 大阪府 大阪市 中央区瓦町三丁目 2 番 1 6 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村澤 貞夫 (MURASAWA, Sadao) [JP/JP]; 〒664-0027 兵庫県 伊丹

市 池尻一丁目 1 9 6 番地 8 1 9 号 Hyogo (JP). 黒田雅通 (KURODA, Masamichi) [JP/JP]; 〒669-1506 兵庫県 三田市 志手原 1 2 9 5 番地の 5 8 Hyogo (JP). 黒田章雄 (KURODA, Fumio) [JP/JP]; 〒665-0007 兵庫県 宝塚市 伊子志三丁目 1 8 番 1 6 号 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 細田 芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒540-6591 大阪府 大阪市 中央区大手前一丁目 7 番 3 1 号 OMMビル 5 階 私書箱 2 6 号 細田国際特許事務所内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTOCATALYST-CONTAINING BASE MATERIAL

(54) 発明の名称: 光触媒含有基材

(57) Abstract: A photocatalyst-containing base material comprising an organic base material having fine particles of photocatalyst bonded to a surface thereof by means of a binder of resin containing shellac resin. This photocatalyst-containing base material can appropriately be used in clothing, interior fiber products such as a curtain, a floor mat, automobile interior members, etc.

(57) 要約: 有機質基材の表面に、シェラック樹脂を含有する樹脂バインダーで光触媒微粒子を付着せしめてなる光触媒含有基材。光触媒含有基材は、衣類、カーテンなどのインテリア用繊維製品、床マット、自動車内装材などに好適に使用することができる。

WO 2004/009235 A1

明細書

光触媒含有基材

技術分野

本発明は、光触媒含有基材に関する。さらに詳しくは、衣類、カーテンなどのインテリア用繊維製品、床マット、自動車内装材などに好適に使用しうる光触媒含有基材に関する。

背景技術

光触媒は、消臭性、抗菌性、防汚性などを有することから、近年、種々の分野で使用されている。光触媒を基材に付着させて使用する場合、光触媒は、そのままではなく、例えば、アルキルシランの加水分解によって得られた超微粒子シリカを結着剤として用い、これと光触媒とを混合することによって得られた混合物（特開平 7-171408 号公報）や、過酸化チタンを結着剤として用い、これと光触媒とを混合することによって得られた混合物（特許第 2875993 号明細書）などとして用いられている。

しかしながら、これらの混合物に用いられている結着剤は、いずれも無機質の結着剤であるため、有機質基材の表面に強固に接着させることができないという欠点がある。

そこで、かかる欠点を解消する手段として、その混合物を有機質基材に塗布する前に、あらかじめ基材に下塗りを行うことが考えられている。

しかし、このように下塗りを行った場合、必然的に下地剤が必要となるばかりでなく、そのための煩雑な処理作業を要することになる。

また、下塗りによって前記混合物と有機質基材との接着性を高めることができたとしても、その混合物には無機質の結着剤が含有されているため、有機質基材

の表面上に形成された前記混合物の被膜の靱性が乏しい。したがって、可撓性を有する有機質基材に前記混合物を使用した場合には、有機質基材の撓みにより、前記被膜が有機基材から剥離が生じることがある。例えば、その混合物を布帛に付着させた場合、洗濯を行った際に、布帛から混合物が剥がれ落ちるため、所望の消臭性などの効果を持続させることができない。

そこで、従来の無機質の結着剤に代わるものとして、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂などの硬化性樹脂からなる結着剤（特許第 3 0 2 2 1 9 2 号明細書）や、アクリル樹脂エマルジョンからなる結着剤が提案されている。

しかしながら、かかる結着剤を可撓性を有する基材、例えば、布帛などに用いた場合には、基材表面に堅い被膜が形成されるため、その基材が有する風合いが損なわれ、その結果、得られる製品の価値が低下するという欠点がある。

発明の開示

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、その有機質基材が有する風合いや可撓性を維持し、有機質基材と光触媒との接着性に優れ、光触媒による効果を長期間にわたって保持しうる光触媒含有基材を提供することを課題とする。

本発明は、有機質基材の表面に、シェラック樹脂を含有する樹脂バインダーで光触媒微粒子を付着せしめてなる光触媒含有基材に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明の光触媒含有基材においては、シェラック樹脂が樹脂バインダーとして用いられている点に、1つの大きな特徴がある。

このように、光触媒含有基材の樹脂バインダーとしてシェラック樹脂を用いた場合、驚くべきことに、有機質基材が有する風合いや可撓性がほとんど損なわれることがないのみならず、有機質基材と光触媒との接着性に優れ、しかも光触媒

による消臭効果などの効果を長期間にわたって保持することができるという優れた効果が発現される。

さらに、従来の硬化性樹脂やアクリル樹脂などの結着剤を用いた場合には、その結着剤で形成された被膜の表面で光触媒による光触媒反応が進行し、結着剤自体が酸化分解されるため、いわゆるチョーキングという被膜の劣化が経時とともに発生することがある。ところが、本発明の光触媒含有基材には樹脂バインダーとしてシェラック樹脂が用いられているため、かかる被膜の劣化をも抑制することができるという優れた効果が発現される。

このように、本発明の光触媒含有基材は、従来技術が抱えている問題を悉く解消するものであるため、種々の用途に広範囲にわたって使用することが期待される。

本発明で用いられているシェラック樹脂は、ラックカイガラ虫が分泌した樹脂（スチックラック）を精製した天然樹脂である。シェラック樹脂は、アリユリチン酸、ケロリン酸などを主成分とするオキシカルボン酸がラクトンと結合した天然縮合生成物と考えられているが、その組成は完全には解明されていない。

本発明で好適に使用しうるシェラック樹脂としては、例えば、JIS K 5909に規定されている精製セラックや、JIS K 5911に規定されている白ラックなどが挙げられる。

シェラック樹脂は、それ単独では固形であるので、例えば、エタノールなどの低級アルコールなどの有機溶媒に溶解させた溶液や、水性エマルジョンとして用いることができる。

光触媒の代表例としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、二酸化チタンと酸化亜鉛との複合酸化物などが挙げられ、これらの光触媒は、それぞれ単独でまたは2種以上を併用することができる。これらの光触媒の中では、二酸化チタンは、触媒活性が高いことから好適に使用しうるものである。

光触媒は、250 nm以下、好ましくは50 nm以下の一次粒子径を有する光

触媒微粒子であることが、シェラック樹脂中に均一に分散させるとともに触媒活性を高める観点から望ましい。

光触媒は、粉体の状態で使用することができるほか、水性ゲルとして使用することもできる。二酸化チタン水性ゲルは、例えば、石原産業（株）製、商品名：STS-01などとして商業的に入手することができる。

光触媒の量は、有機質基材の種類やその用途などによって異なるので一概には決定することができないが、通常、十分な触媒活性を発現させ、かつ有機質基材が有する可撓性や風合いを保持する観点から、シェラック樹脂100重量部あたり、10～500重量部、好ましくは50～400重量部であることが望ましい。

有機質基材の表面に光触媒を付着させるにあたり、光触媒とシェラック樹脂とを混合する。この場合、有機質基材に光触媒及びシェラック樹脂を容易に付着させることができるようにするために、光触媒の水性ゾル及びシェラック樹脂エマルジョンを用い、両者を混合した混合溶液を用いることが好ましい。この混合溶液を調製した場合、有機質基材には、例えば、浸漬法、ロールコーター法、スプレー塗布法などの方法により、該混合溶液を有機質基材に付着させることができる。

有機質基材における光触媒の付着量は、有機質基材の種類や用途などによって異なるので一概には決定することができないが、通常、十分な触媒活性を発現させるとともに、有機質基材が有する可撓性や風合いが損なわれないようにする観点から、 $1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $3 \sim 15 \text{ g/m}^2$ であることが望ましい。

有機質基材に前記混合溶液を付着させた後には、その有機質基材を乾燥させることにより、光触媒及びシェラック樹脂を該有機質基材に固定させることができる。

有機質基材としては、例えば、有機繊維質基材、樹脂板、樹脂シート、板状ゴ

ムなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの中では、光触媒及びシェラック樹脂の付着性の観点から、有機繊維質基材が好ましい。

有機繊維質基材としては、有機繊維からなる布帛などの織布、不織布、フェルト、ニットなどが挙げられるが、本発明はかかる例示のみに限定されるものではない。有機繊維質基材を構成する繊維としては、例えば、綿、絹、麻、羊毛などの天然繊維、レーヨンなどの再生繊維、アセテートなどの半合成繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、ナイロン、ポリプロピレン繊維などの合成繊維などが挙げられる。これらの繊維の中では、光触媒及びシェラック樹脂の付着性の観点から、綿、絹などの天然繊維、ポリエステル繊維、ナイロンなどが好ましい。

かくして得られる本発明の光触媒含有基材は、樹脂バインダーとしてシェラック樹脂が用いられていることにより、有機質基材が有する可撓性や風合いが損なわれることがなく、また光触媒が有機質基材に強固に付着されたものである。また、本発明の光触媒含有基材は、光照射を受けたときに光触媒が強力な酸化力を呈するが、かかる酸化力によってシェラック樹脂がほとんど変性しないので、長期間にわたって優れた触媒活性を維持するものである。

したがって、本発明の光触媒含有基材は、衣類、インテリア用繊維製品、煙草臭などが残留しやすい自動車内を脱臭させるための自動車用内装材などをはじめ、院内感染を低減させるための病院におけるベッド用シーツ、カーテン、間仕切り、枕カバー、パジャマや浴衣などの寝具、白衣、病室用床マットなどの幅広い分野で使用することが期待されるものである。

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

光触媒として、二酸化チタン水性ゾル〔石原産業（株）製、商品名：STS-

01、二酸化チタンの一次粒子径：7 nm〕と、樹脂バインダーとして、シェラック樹脂水性エマルジョン〔日本シェラック工業（株）製、商品名：SB-25〕とを、二酸化チタン含量（固形分量）が2.0重量%、シェラック樹脂含量（樹脂固形分量）が0.5重量%となるように混合し、混合溶液を得た。

得られた混合溶液500 mLをホモジナイザー〔IKA社製、商品名：ウルトラタックスT-25〕を用いて11000 rpmで10分間混合した。

一方、ポリエステル繊維100%からなる布帛（目付：650 g/m²）を10 cm×10 cmの大きさに裁断し、得られた基材を箱型電気乾燥機内で100℃で1時間乾燥させた後、その重量を測定した。その結果、基材の重量は、6.48 gであった。

次に、この基材を前記で得られた混合溶液中に浸漬し、5分間静置した後、液中から取り出し、基材に含有されている混合溶液の重量と基材の重量とが等しくなるように強く絞り、光触媒含有基材を得た。その後、この光触媒含有基材を箱型電気乾燥機内で100℃で1時間乾燥させた後、その重量を測定した。その結果、光触媒含有基材の重量は、6.65 gであった。

得られた光触媒含有基材に付着している光触媒の量は13.6 g/m²、シェラック樹脂の量は3.4 g/m²であった。

次に、得られた光触媒含有基材の物性として、消臭性、洗濯堅牢性、風合いおよび基材との接着性を以下の方法に基づいて調べた。その結果を表1に示す。

〔消臭性〕

4. 5 L容の透明なアクリル樹脂製容器内に、光触媒含有基材を入れ、容器内をアンモニアガス100 ppmを含有する空気ですばやく置換し、次いで容器の開口部に透明なアクリル樹脂製プレートを載置して容器内を密閉状態にした。

次に、容器内の光触媒含有基材に、紫外線強度385 μW/cm²で紫外線が照射されるように、容器の上部から紫外線ランプ〔（株）東芝製、ケミカルラン

ブFL-10BL〕で紫外線を照射し、紫外線照射から30分間、1時間及び2時間経過時における容器内のアンモニアガス濃度を検知管〔ガステック社製、No. 3La〕で測定した。

〔洗濯堅牢性〕

得られた光触媒含有基材を10Lの水を張った容器内に入れ、その中で手揉み洗いを1分間行った。その後、洗浄後の光触媒含有基材を箱型電気乾燥機内で100℃で1時間乾燥させた後、前記「消臭性」と同様にして、紫外線を照射し、紫外線照射から30分間、1時間及び2時間経過時における容器内のアンモニアガス濃度を検知管〔ガステック社製、No. 3La〕で測定した。

〔風合い〕

得られた光触媒含有基材と、その製造前の布帛との風合いの差異を手触りにより比較し、その差異が小さいと判断される場合には「合格」、そうでない場合には「不合格」と評価した。

比較例1

光触媒として、二酸化チタン水性ゾル〔石原産業（株）製、商品名：STS-01、二酸化チタンの一次粒子径：7nm〕と、結着剤として、繊維加工用アクリル樹脂水性エマルジョン〔大日本インキ工業（株）製、商品名：ボンコートR-3310〕とを、二酸化チタン含量（固形分量）が2.0重量%、シェラック樹脂含量（樹脂固形分量）が0.5重量%となるように混合し、混合溶液を得た。

得られた混合溶液500mLをホモジナイザー〔IKA社製、商品名：ウルトラタックスT-25〕を用いて11000rpmで10分間混合した。

一方、ポリエステル繊維100%からなる布帛（目付：650g/m²）を10cm×10cmの大きさに裁断し、得られた基材を箱型電気乾燥機内で100℃で1時間乾燥させた後、その重量を測定した。その結果、基材の重量は、6.

3.6 gであった。

次に、この基材を前記で得られた混合溶液中に浸漬し、5分間静置した後、液中から取り出し、基材に含有されている混合溶液の重量と基材の重量とが等しくなるように強く絞り、光触媒含有基材を得た。その後、この光触媒含有基材を箱型電気乾燥機内で100℃で1時間乾燥させた後、その重量を測定した。その結果、光触媒含有基材の重量は、6.49 gであった。

得られた光触媒含有基材に付着している光触媒の量は10.4 g/m²、アクリル樹脂（樹脂固形分量）の量は2.6 g/m²であった。

次に、得られた光触媒含有基材の物性として、消臭性、洗濯堅牢性、風合いおよび基材との接着性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

表1

実施例	光 触 媒 含 有 基 材 の 物 性						
	消臭性(ppm)			洗濯堅牢性(ppm)			風合い
	30分後	1時間後	2時間後	30分後	1時間後	2時間後	
1	7	< 5	< 5	30	15	13	合格
比較例 1	10	< 5	< 5	80	60	50	不合格

表1に示された結果から、実施例1で得られた光触媒含有基材は、風合いおよび消臭性に優れるとともに、洗濯を行った場合であっても、その消臭効果が保持されていることから、光触媒が強固に光触媒含有基材に付着していることがわかる。

一方、比較例1は、従来の結着剤が用いられた例であるが、得られた光触媒含有基材は、初期における消臭性が良好であるものの、風合いに劣り、また、洗濯を行うことによって消臭性が著しく低下していることから、基材と光触媒との接

着強度にも劣るものであることがわかる。

実施例 2

シェラック樹脂固形分濃度が 3.5 重量%のエタノール溶液と、二酸化チタン水性ゾル〔石原産業（株）製、商品名：STS-01、二酸化チタンの一次粒子径：7 nm〕とを、二酸化チタン含量が 2 重量%、シェラック樹脂含量が 0.5 重量%となるように混合し、混合溶液を得た。

得られた混合溶液をポリエステル樹脂板上に、乾燥後の塗布量が 15 g/m^2 となるように塗布し、形成された被膜を十分に乾燥させた後、その被膜を $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ の碁盤目が縦横 10 個それぞれずつ合計 100 個形成されるようにカッターナイフで切れ目を入れ、その被膜上にセロハン粘着テープ〔（株）ニチバン製、商品名：セロテープ（登録商標）〕を貼付し、JIS G 0202 に準じて碁盤目試験を行った。その結果、樹脂板から剝離している碁盤目の数は 0 個であった。

このことから、得られた光触媒含有基材の有機質基材とその表面上に形成されている被膜との接着性が優れていることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明の光触媒含有基材は、その有機質基材に基づく適度な可撓性を有し、光触媒の接着性に優れ、しかも光触媒による消臭効果などの効果を長期間にわたって保持することができるので、衣類、カーテンなどのインテリア用繊維製品、床マット、自動車内装材などに好適に使用することができる。

請求の範囲

1. 有機質基材の表面に、シェラック樹脂を含有する樹脂バインダーで光触媒微粒子を付着せしめてなる光触媒含有基材。
2. 光触媒が250 nm以下の一次粒子径を有する粒子である請求項1記載の光触媒含有基材。
3. 光触媒が二酸化チタン、酸化亜鉛および二酸化チタンと酸化亜鉛との複合酸化物からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属酸化物である請求項1または2記載の光触媒含有基材。
4. 有機質基材が有機繊維質基材である請求項1～3いずれか記載の光触媒含有基材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09061

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B01J35/02, D06M11/44, D06M11/46, D06M15/17

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B01J21/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus, JST7580, CAS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-188082 A (Kabushiki Kaisha Matsui Shikiso Kagaku Kogyosho), 13 July, 1999 (13.07.99), Claims 1, 3, 5; Par. No. [0044] (Family: none)	1-4
A	JP 10-33921 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 10 February, 1998 (10.02.88), Claims 2 to 4; Par. No. [0022] (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 September, 2003 (29.09.03)

Date of mailing of the international search report
14 October, 2003 (14.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J35/02, D06M11/44, D06M11/46, D06M15/17

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J21/00-38/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus, JST7580, CAS

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-188082 A (株式会社松井色素化学工業所) 1999. 07. 13, 請求項1, 請求項3, 請求項5, 【0044】 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 10-33921 A (積水化成成品工業株式会社) 1998. 02. 10, 請求項2-4, 【0022】 (ファミリーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 09. 03

国際調査報告の発送日

14.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 淳子



4G

3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416